

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-206863

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C07D471/04  
A01N 43/90

(21)Application number : 06-014884

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1994

(72)Inventor : MATSUHASHI TAISUKE

SUGIURA TADASHI

ADACHI HIROYUKI

TOMITA KAZUYUKI

TAKAHASHI AKIHIRO

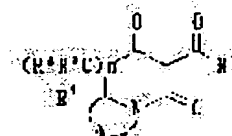
KAWANA TAKASHI

## (54) SUBSTITUTED AND CONDENSED PIPERIDIONDIONE DERIVATIVE AND HERBICIDE

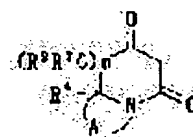
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound, capable of manifesting high herbicidal activities, excellent in selectivity and useful as a herbicide.

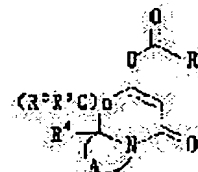
CONSTITUTION: This compound is expressed by formula I [R1 is phenyl, pyridine, etc.; R2 and R3 each is H, a halogen, etc.; n is 0 or 1; R4 is H or a 1-4C alkyl; A is a 1-4C alkylene chain] or its salt e.g. 6-(3-methoxy-2-methyl-4-methylsulfonylbenzoyl)-1,2,3,6,8,8a-hexahydroindolin-5,7dione. The compound is obtained by reacting a compound expressed by formula II and a compound expressed by the formula R1COOH with dicyclohexylcarbodiimide (DCC) in a solvent such as THF at -10 to +50° C, providing a compound expressed by formulas III and IV and then reacting the resultant compound expressed by formulas III and IV in the presence of a cyano compound and a mild base using a phase-transfer catalyst such as a crown ether, e.g. in a solvent at ambient temperature to 40° C. Furthermore, the compound expressed by formula II is a new compound and obtained by starting from, e.g. ethyl N-ethoxycarbonylacetylpyrrolidine-2-acetate.



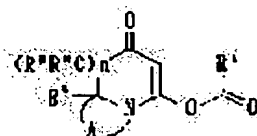
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-206863

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 471/04	1 0 4 A			
A 0 1 N 43/90	1 0 2			

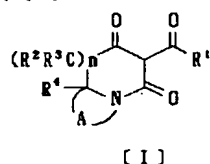
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平6-14884	(71) 出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月13日	(72) 発明者	松橋 泰典 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内
		(72) 発明者	杉浦 忠司 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内
		(72) 発明者	阿達 弘之 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内
		(74) 代理人	弁理士 東海 裕作 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換縮合ピペリジンジオン誘導体および除草剤

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 一般式 [ I ]



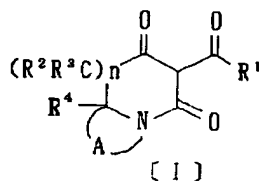
【効果】 上記化合物は効果の優れた除草剤を提供する。

(式中、R<sup>1</sup> は、置換されてもよいフェニル、置換されてもよいピリジン、置換されてもよいアラルキル、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C1～4アルキル、C1～4アルコキシC1～4アルキル、C1～4アルコキシ、C1～4アルキルチオ、C1～4アルキルスルフィニル、C1～4アルキルスルホニル、C1～4アルコキシカルボニル、カルボキシル、nは、0または1、またR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が一緒になってC2～4のアルキレン鎖を表してもよい。R<sup>4</sup>は、水素、C1～4アルキル、Aは、C1～4の置換されてもよいアルキレン鎖を表す。)で表される置換縮合ピペリジンジオン誘導体またはその塩、中間体、除草剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕

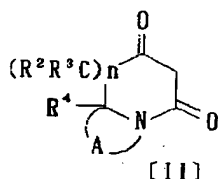
【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は、置換されてもよいフェニル、置換されてもよいピリジン、置換されてもよいアラルキルを表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C1～4アルキル、C1～4アルコキシC1～4アルキル、C1～4アルコキシ、C1～4アルキルチオ、C1～4アルキルスルフィニル、C1～4アルキルスルホニル、C1～4アルコキシカルボニル、カルボキシルを表し、nは、0または1である。またR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が一緒になってC2～4のアルキレン鎖を表してもよい。R<sup>4</sup>は、水素、C1～4アルキルを表す。Aは、C1～4の置換されてもよいアルキレン鎖を表し、置換基としては、C1～4アルキル、C1～4アルコキシC1～4アルキル、C1～4アルコキシ、C1～4アルキルチオ、C1～4アルキルスルフィニル、C1～4アルキルスルホニル、ハロゲン、オキソ、チオキソである。) で表される置換縮合ピペリジンジオン誘導体またはその塩。

【請求項2】 一般式〔II〕

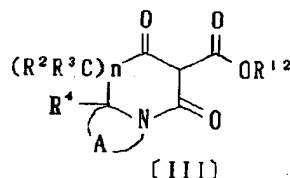
【化2】



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Aおよびnは、前記と同じ意味を表す。) で表される置換縮合ピペリジンジオン誘導体。

【請求項3】 一般式〔III〕

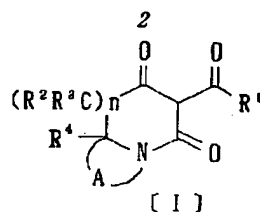
【化3】



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Aおよびnは、前記と同じ意味を表し、R<sup>12</sup>はC1～4アルキルを表す。) で表される置換縮合ピペリジンジオン誘導体。

【請求項4】 一般式〔I〕

【化4】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Aおよびnは、前記と同じ意味を表す。) で表される化合物もしくはその塩の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な置換縮合ピペリジンジオン誘導体および除草剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 農園芸作物の栽培にあたり、多大の労力を必要としてきた雑草防除に多くの除草剤が使用されるようになってきた。しかし作物に薬害を生じたり、環境に残留し、汚染したりすることから、より低い薬量で効果が確実にしかも安全に使用できる薬剤の開発が望まれている。

【0003】

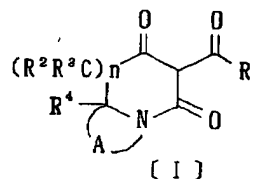
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は工業的に有利に合成でき、より低い薬量で効果の確実な安全性の高い、作物との選択性の良い除草剤を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式〔I〕

【0005】

【化5】



【0006】 (式中、R<sup>1</sup> は、置換されてもよいフェニル、置換されてもよいピリジン、置換されてもよいアラルキルを表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、C1～4アルキル、C1～4アルコキシC1～4アルキル、C1～4アルコキシ、C1～4アルキルチオ、C1～4アルキルスルフィニル、C1～4アルキルスルホニル、C1～4アルコキシカルボニル、カルボキシルを表し、nは、0または1である。またR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が一緒になってC2～4のアルキレン鎖を表してもよい。R<sup>4</sup>は、C1～4アルキルを表す。Aは、C1～4の置換されてもよいアルキレン鎖を表し、置換基としては、C1～4アルキル、C1～4アルコキシC1～4アルキル、C1～4アルコキシ、C1～4アルキルチオ、C1～4アルキルスルフィニル、C1～4アルキルスル

3

ホニル、ハロゲン、オキソ、チオキソである。)で表される置換縮合ピペリジンジオン誘導体またはその塩、それらの合成中間体および除草剤である。

【0007】上記R<sup>1</sup>のフェニル、ピリジン、及びアラルキルの置換基は、例えば、ハロゲン、OR<sup>5</sup> (R<sup>5</sup>は、C1~4アルキル、C2~4アルケニル、C2~4アルキニル、C1~4ハロアルキル、C2~4ハロアルケニル、フェニル、ハロフェニル、C1~4アルコキシ置換フェニル、フェニルC1~4アルキル、ハロフェニルC1~4アルキル、C1~4アルコキシ置換フェニルC1~4アルキル、C1~4アルキルチオC1~4アルキル、C1~4アルキルスルホニルC1~4アルキル、C1~4アルコキシC1~4アルキル、アルコキシC1~4アルコキシC1~4アルキル、C1~4アルコキシカルボニルC1~4アルキル、カルボキシC1~4アルキル、シアノC1~4アルキル、C1~4アルキルカルボニルC1~4アルキル、C3~6シクロアルキルC1~4アルキル、ただしシクロアルキルには1~2個の酸素原子を含んでいてもよい)、C1~5アルキル、C2~4アルケニル、C2~4アルキニル、C1~4ハロアルキル、C2~4ハロアルケニル、C1~4アルコキシC1~4アルキル、C1~4アルキルチオC1~4アルキル、C1~4アルキルスルフィニルC1~4アルキル、C1~4アルキルスルホニルC1~4アルキル、

4

10

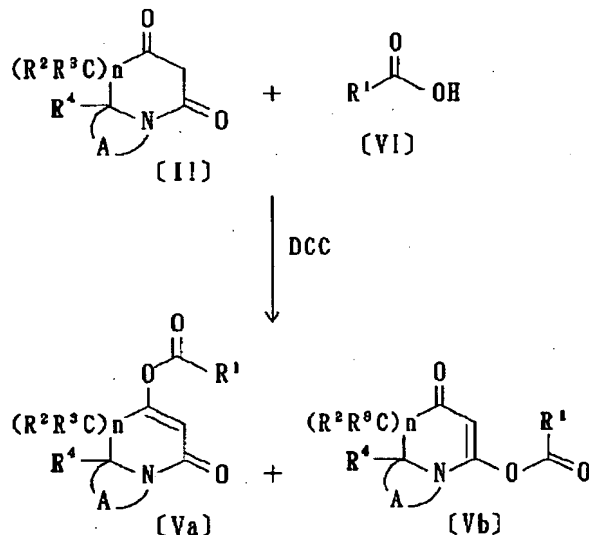
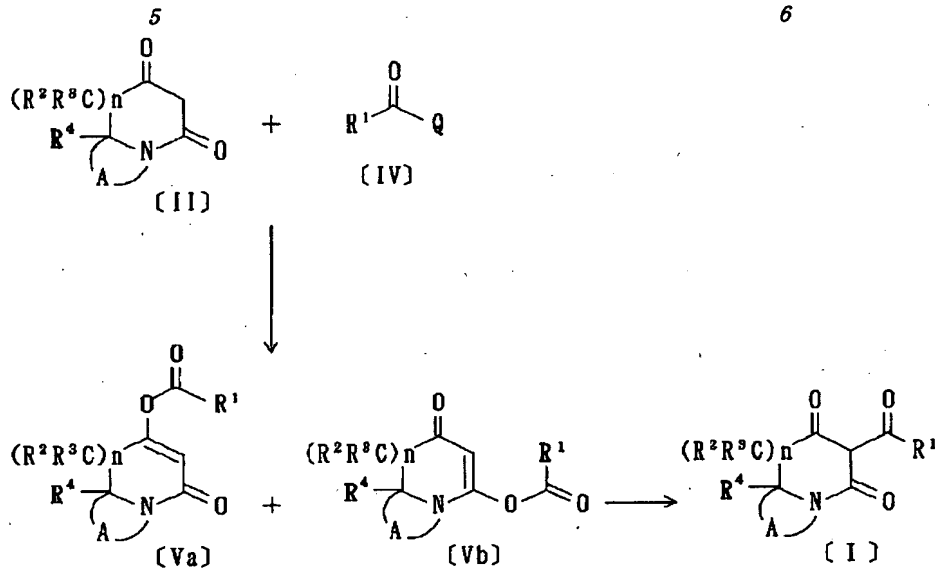
20

S(O)mR<sup>6</sup> (R<sup>6</sup>は、C1~4アルキル、C2~4アルケニル、C2~4アルキニル、C1~4ハロアルキル、C2~4ハロアルケニル、フェニル、ハロフェニル、ベンジル、ハロベンジル、C1~4アルキルチオC1~4アルキル、C1~4アルキルスルホニルC1~4アルキル、C1~4アルコキシC1~4アルキル、アルコキシC1~4アルコキシC1~4アルキル、C1~4アルコキシカルボニルC1~4アルキル、カルボキシC1~4アルキル、シアノC1~4アルキル、C1~4アルキルカルボニルC1~4アルキル)、ニトロ、C1~4ジアルキルアミノスルホニル、C1~4アルキルカルボニル、C1~4アルコキシカルボニル、CONR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> (R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素、C1~4アルキルを表す)、カルボキシル、ヒドロキシ、シアノ、NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> (R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素、C1~4アルキル、C1~4アルコキシC1~4アルキル、C1~4アルコキシ、C1~4アルキルカルボニルアミノを表す)、C1~4アルキルアミド、ピリジルオキシ(ハロゲン、C1~4アルキル、C1~4ハロアルキルで置換されていてもよい)等である。

【0008】本発明化合物は、次の方法によって製造することができる。

【0009】

【化6】



【0010】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 、 $n$ およびAは、前記と同じ意味を有し、Qは、ハロゲン、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシおよびベンゾイルオキシ等の脱離基を意味する。)

工程において、化合物[Va][Vb]は、化合物[I]と化合物[IV]各々1モルずつあるいは一方を過剰に用い、1モルまたは、過剰の塩基の存在下に反応させることによって得られる。用いられる塩基は、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、トリ(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>.アルキル)アミン、ピリジン、磷酸ナトリウム等であり、溶媒としては、水、塩化メチレ

ン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が用いられる。反応混合物は反応が完了するまで0℃~50℃で撹拌される。また、四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いて、二相系で反応させることによっても得られる。化合物[Va]、[Vb]は、化合物[II]と化合物 $\text{R}^1\text{COOH}$ [VI]とをDCCと反応させることによって得られる。DCCとの反応において用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が用いられる。反応混合物は反応が完了するまで-10℃~50℃

で攪拌される。反応混合物は常法によって処理される。

〔Va〕、〔Vb〕から〔I〕への転位反応はシアノ化合物および温和な塩基の存在下で行われる。例えば、1モルの上記化合物〔Va〕、〔Vb〕を1~4モルの塩基、好ましくは1~2モルの塩基および0.01モルから0.5モル以上、好ましくは0.05モルから0.2モルのシアノ化合物と反応させる。ここで用いられる塩基は前記の塩基がいずれも用いられ得る。また、シアノ化合物としてはシアニ化カリウム、アトシアンヒドリン、シアニ化水素、シアニ化カリウムを保持したポリマー等が用いられる。尚、少量のクラウンエーテル等の相間移動触媒を加えることにより、反応がより短い時間で完結する。反応温度は室温から80℃、好ましく\*

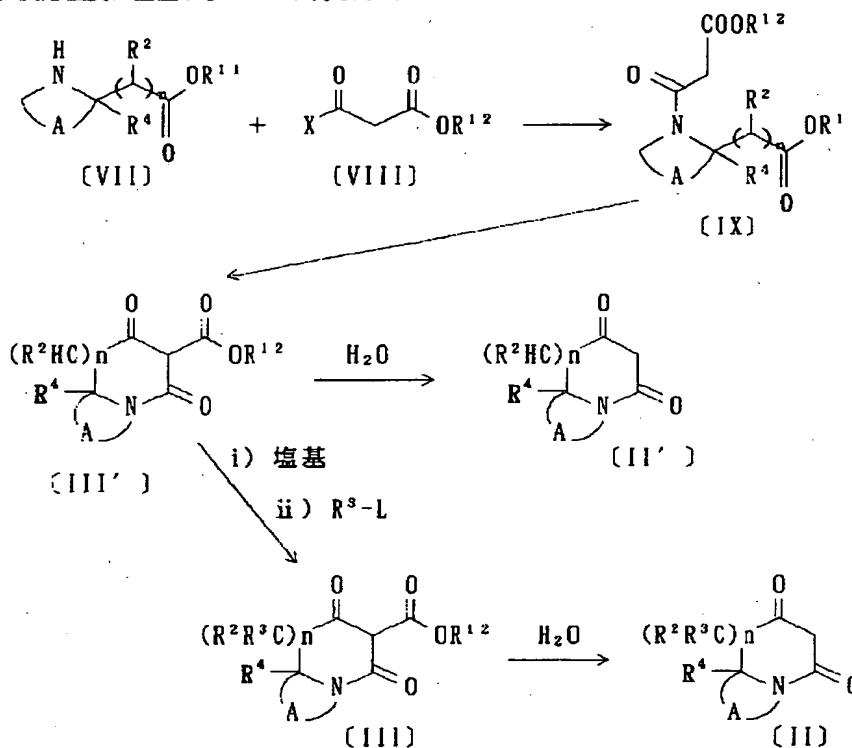
\*は室温から40℃で行われる。用いられる溶媒は、1,2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、THF、ジメトキシエタン等である。

【0011】上記の置換された安息香酸クロリドおよび安息香酸は、公知の方法に従って製造することができる。

【0012】一般式〔II〕で表される環状ジオン体は、以下に示す経路に従って製造することができる。

【0013】

〔化7〕



【0014】(式中、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^{12}$ 、Aおよびnは前記と同じ意味を表し、 $R^{11}$ はC1~4アキル、Xはハロゲンを表す。)

環状アミノカルボン酸エステル〔VII〕と等モルあるいは過剰の酸ハライド〔VIII〕を、1モルまたは、過剰の塩基の存在下に反応させることによってジエステル体

〔IX〕が得られる。用いられる塩基は、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、トリ(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)アミン、ピリジン、磷酸ナトリウム等であり、溶媒としては、水、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が用いられる。反応は-10℃から用いた溶媒の沸点の間

で行われる。反応生成物〔IX〕は、反応混合物から通常の処理法によって得られる。次にジエステル体〔IX〕を、等モル~3倍モルのナトリウムエチレート等のアルカリ金属アルコラートあるいは、水素化ナトリウム等の金属ヒドリドの存在下、有機溶媒中0℃~溶媒の沸点の間で反応させ、ついで塩酸等の無機酸で中和することによってエステル体〔III'〕が得られる。ここで反応に用いられる溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール、THF、ジメトキシエタン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類およびDMF等が挙げられる。得られたエステル体〔III'〕を、水の存在下溶媒中で加熱することによってジオン体〔II'〕が得られる。反応に用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチル

9

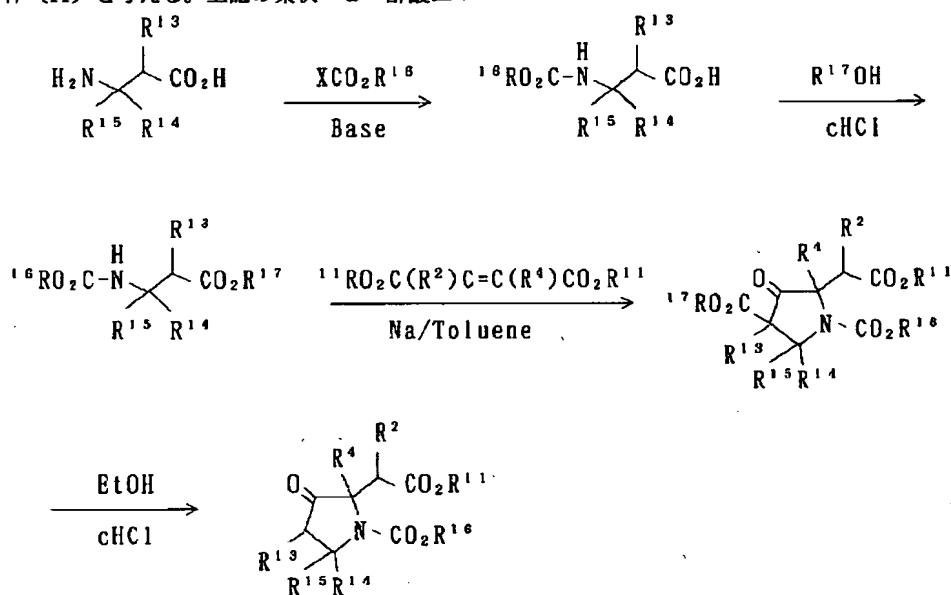
10

ホルムアミド、THF、ジオキサン、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が用いられる。また〔III'〕は、LDA、nBuLi等の強い塩基の存在により、アルキルハライド、アルキルジスルフィド等親電子試剤により、〔III〕を与える。エステル体〔III〕は〔III'〕と同様、水の存在下、溶媒中で加熱することによってジオン体〔II〕を与える。上記の環状-α-酢酸工\*

\*ステル類は、例えばJ. Org. Chem., 27, 139 (1962) およびTetrahedron Lett., 29, 819 (1988)等の記載の方法に従って、β-アミノ酸類から製造できる。

【0015】

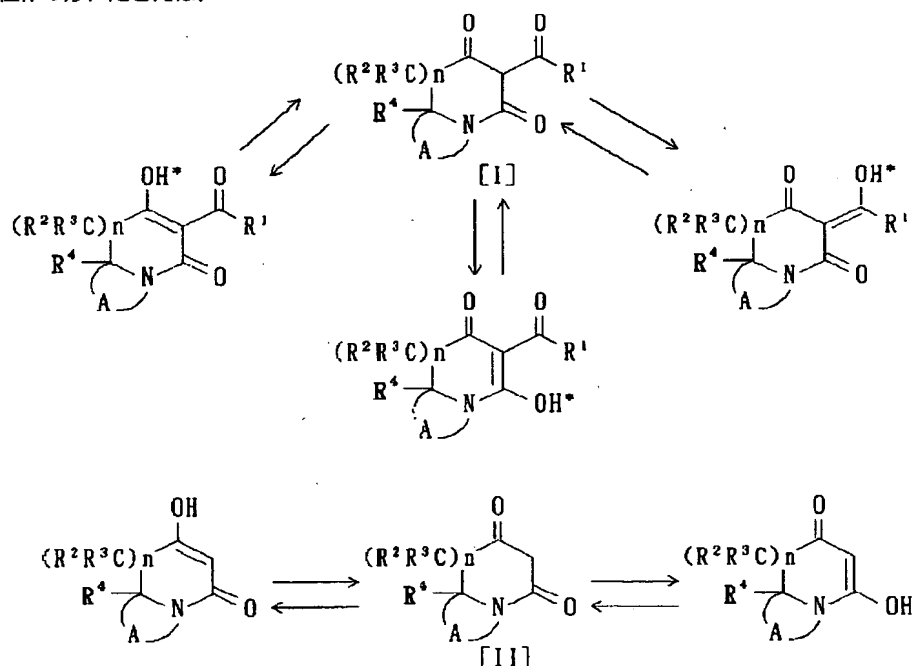
【化8】



【0016】原料化合物〔II〕、〔III〕および〔V〕および本発明化合物には、光学活性体が存在し、さらに多数の互変異性体の形、たとえば、

【0017】

【化9】





【0018】の形で存在し得る。かかる形は、すべて本発明の範囲に含まれる。

【0019】化合物【1】が上記、互変異性体の中で遊離のヒドロキシル基(\*)を有している場合には、該化合物から、その塩、特に農園芸的に許容され得る塩、エナミンまたはその類似物、アシレート、スルホネート、カルバメート、エーテル、チオエーテル、スルホキシドまたはスルホン等を誘導し得る。適当な農園芸的に許容され得る塩としてはナトリウム、カリウム、カルシウムおよびアンモニウム等の塩が挙げられる。アンモニウム塩の例としては、式： $N^+ \cdot R^a \cdot R^b \cdot R^c \cdot R^d$  (式中 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ および $R^d$ は各々独立して、水素および場合により例えばヒドロキシ基等により置換された $C_{1\sim 10}$ アルキル基から選ばれる)のイオンとの塩が挙げられる。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ および $R^d$ はいずれかが場合により置換されたアルキル基である場合には、これらは1~4個の炭素原子を含有していることが望ましい。適当なエナミンまたはその類似物は、OH部分がそれぞれ、式： $-NR^e \cdot R^f$  (式中 $R^e$ および $R^f$ はそれぞれ独立して水素または例えば炭素数1~6の場合により置換されたアルキル基またはアリール基、例えばフェニル\*

\*ル基である。)、ハロゲン、S(O)<sub>2</sub>、 $R^g$  (式中 $R^g$ は、例えば炭素数1~6の場合により置換されたアルキル基またはアリール基、例えばフェニル基であり、 $g$ は0から2を表す。)に転化されている化合物である。適当なアシレート、エーテルまたはカルバメート誘導体は、OH部分がそれぞれ、式： $-OCOR^h$ 、 $-OR^h$ または $-OCONR^h \cdot R^i$  (式中 $R^h$ および $R^i$ は、前記の $R^e$ と同じ意味を表し、 $R^h$ および $R^i$ は、前記の $R^e$ と同じ意味を表す。)に転化されている化合物である。これらの誘導体は慣用の方法で製造し得る。反応終了後は、通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、IR, NMRおよびMS等が決定した。

【0020】

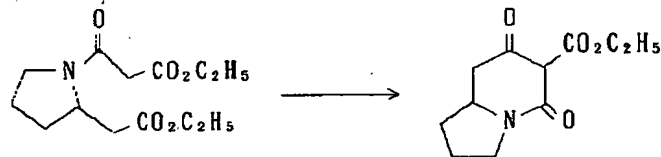
【実施例】次に実施例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。

【0021】実施例1

6-エトキシカルボニル-1, 2, 3, 6, 8, 8a-ヘキサヒドロインドリジン-5, 7-ジオン

【0022】

【化10】



【0023】金属ナトリウム1.28gとエタノール35mlから合成したナトリウムエチレート中に、エチルN-エトキシカルボニルアセチルピロリジン-2-アセテート12.6gを添加し、2時間加熱還流する。冷却後5%水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、その水層を冷却下2N塩酸で酸析し、クロロホルムで3回抽出した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮することにより目的物10.4gを得た。

NMR  $\delta$  (ppm) 1.4 (t, 3H), 1.7 (m, 1H), 2.0 (m, 1H), 2.3 (m, 1H), 2.6 (m, 2H), 3.5 (m, 1H), 3.7 (m, 2H), 4.4 (q, 2H), 13.9 (s, 1H)

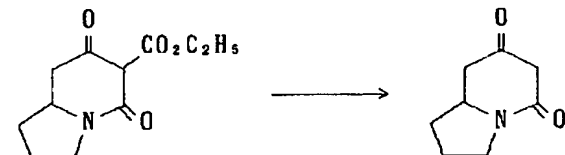
【0024】実施例2

1, 2, 3, 6, 8, 8a-ヘキサヒドロインドリジン-5, 7-ジオン

【0025】

【化11】

30



40

【0026】6-エトキシカルボニル-1, 2, 3, 6, 8, 8a-ヘキサヒドロインドリジン-5, 7-ジオン10.4gをアセトニトリル70mlに溶解し、水7mlを添加後1時間加熱還流した。冷却後、溶媒を減圧濃縮し、残分を5%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、クロロホルムで洗浄した。その水層を氷冷下2N塩酸で酸析し、クロロホルムで3回抽出した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮することにより目的物4.4gを得た。

NMR  $\delta$  (ppm) 1.7 (m, 1H), 1.9 (m, 1H), 2.1 (m, 1H), 2.3 (dd, 1H), 2.4 (m, 1H), 2.85 (dd, 1H), 3.25 (q, 2H), 3.6 (m, 2H), 3.9 (m, 1H)

【0027】実施例3

6-(3-メトキシ-2-メチル-4-メチルスルホニルベンゾイル)-1, 2, 3, 6, 8, 8a-ヘキサヒ

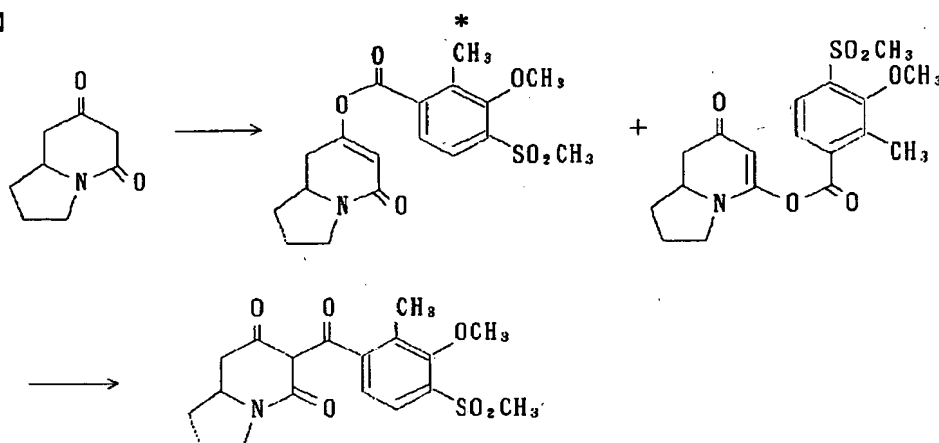
13

14

ドロインドリン-5、7-ジオン (化合物番号 65)

\*【化12】

【0028】



【0029】1、2、3、6、8、8a-ヘキサヒドロ  
インドリン-5、7-ジオン0.5gをジクロロメタ  
ン3mlに溶解し、冷却下にトリエチルアミン0.4g  
を加え、次いで3-メトキシ-2-メチル-4-メチル  
スルホニルベンゾイルクロリド0.9gを添加後室温で20  
時間攪拌した。反応液は始めに重曹水溶液、次いで希  
塩酸、水洗を行った後ジクロロメタン層を硫酸マグネシ  
ウムで乾燥した。溶媒を減圧下で濃縮することによって  
O-ベンゾイル体を得、このO-ベンゾイル体をアトニ  
トリル5mlに溶解しトリエチルアミン0.7gおよび  
アセトンシアニド0.06gを加えた後室温にて  
20時間攪拌した。反応液は、氷水およびクロロホルム※

※を加えた後、5%水酸化ナトリウム水溶液で2回抽出を  
行い、次いで水層を氷冷下2N塩酸で酸析し、クロロホル  
ムで3回抽出した。クロロホルム層を硫酸マグネシウ  
ムで乾燥し、溶媒を留去した後シリカゲルカラムクロマ  
ト (クロロホルム-メタノール) で精製を行い、目的物  
を結晶として0.8g得た。

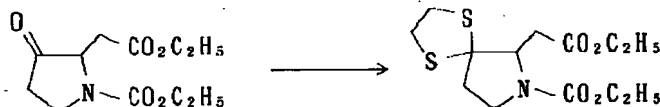
融点178~180℃

【0030】参考例1

エチル N-エトキシカルボニル-3-ピロリジノン-  
2-アセテート ジチオエチレンケタール

【0031】

【化13】



【0032】エチル N-エトキシカルボニル-3-ピ  
ロリジノン-2-アセテート45.9gをジクロロメタ  
ン450mlに溶解し、冷却下にエタンジチオール2  
1.31gを添加した後、ポロントリフルオライド・エ  
ーテル錯体を冷却下に滴下した。反応液は、室温で1時  
間攪拌した後、さらに一晚加熱還流した。冷却後、反応  
液を水洗し、ジクロロメタン層を硫酸マグネシウムで乾  
燥した後減圧濃縮して、粗生成物を得た。このものをシ★

★リカゲルカラムクロマトにて精製を行い、目的物54.  
7gを得た。

【0033】参考例2

エチル N-エトキシカルボニルピロリジン-2-アセ  
テート

【0034】

【化14】



【0035】エチル N-エトキシカルボニル-3-ピ  
ロリジノン-2-アセテート ジチオエチレンケタール  
39.4gをベンゼン800mlに溶解し窒素気流下で  
2、2'-アゾビスイソブチロニトリル2.03gおよ  
び水素化トリブチルすず148.24gを添加した後、  
9時間加熱還流した。冷却後、反応液を水洗し、ジク  
ロメタン層を硫酸マグネシウムで乾燥した後減圧濃縮し

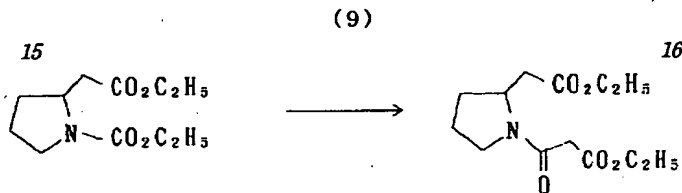
て、粗生成物を得た。このものをシリカゲルカラムクロ  
マトにて精製を行い、目的物26.5gを得た。

【0036】参考例3

エチル N-エトキシカルボニルアセチルピロリジン-  
2-アセテート

【0037】

【化15】



【0038】エチル N-エトキシカルボニルピロリジン-2-アセテート25.5gをクロロホルム250mlに溶解し、室温下にヨードトリメチルシラン44.56gを添加後、室温にて6日間攪拌した。反応液は、減圧下に濃縮し、濃縮残分にジクロロメタン250mlを加え、冷却下に、トリエチルアミン13.5g次いでエチルマロニルクロリド20.11gを滴下した。反応液は、室温で7時間攪拌した。反応終了後反応液を水洗 \*

\*し、ジクロロメタン層を硫酸マグネシウムで乾燥した後減圧濃縮して、粗生成物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトにて精製を行い、目的物12.1gを得た。

10 【0039】上記実施例を含め、本発明化合物の代表例を第1表に示す。

【0040】

【表1001】

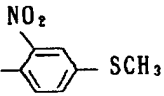
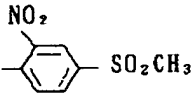
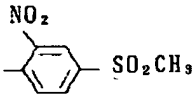
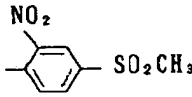
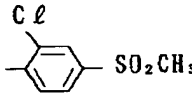
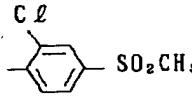
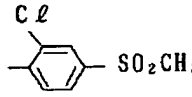
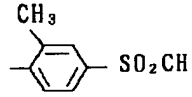
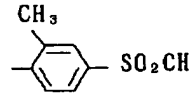
第 1 表

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 ( ) mp
1		H	H	H	(117 - 8℃)
2		"	"	"	
3		CH <sub>3</sub>	"	"	
4		H	"	"	
5		CH <sub>3</sub>	"	"	
6		"	CH <sub>3</sub>	"	
7		H	H	"	(153 - 4℃)

【0041】

【表1002】

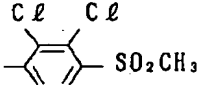
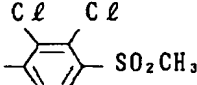
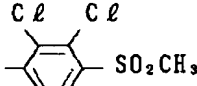
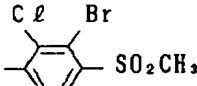
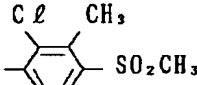
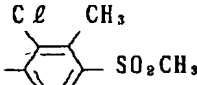
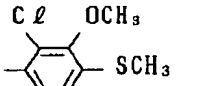
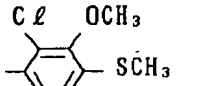
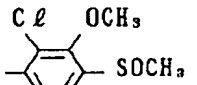
第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
8		CH <sub>3</sub>	H	H	
9		H	"	"	
10		CH <sub>3</sub>	"	"	
11		"	CH <sub>3</sub>	"	
12		H	H	"	
13		CH <sub>3</sub>	"	"	
14		"	CH <sub>3</sub>	"	
15		H	H	"	
16		CH <sub>3</sub>	"	"	

【0042】

40 【表1003】

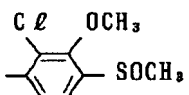
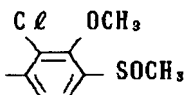
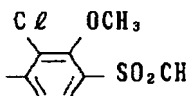
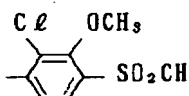
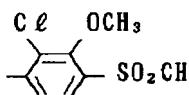
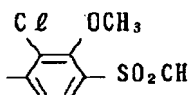
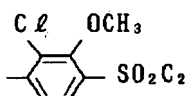
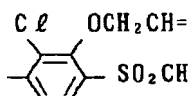
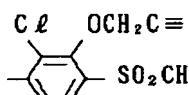
第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値〔 〕 <sub>np</sub>
17		H	H	H	
18		CH <sub>3</sub>	"	"	
19		"	CH <sub>3</sub>	"	
20		H	H	"	
21		"	"	"	
22		CH <sub>3</sub>	"	"	
23		H	"	"	
24		CH <sub>3</sub>	"	"	
25		H	"	"	

[0043]

40 [表1004]

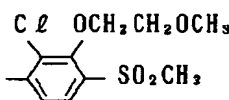
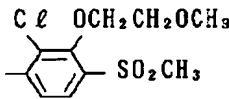
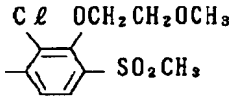
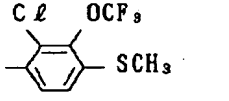
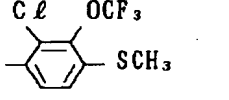
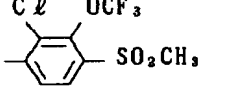
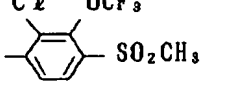
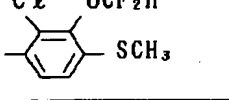
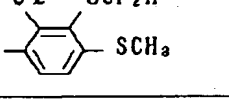
第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
26		CH <sub>3</sub>	H	H	
27		"	CH <sub>3</sub>	"	
28		H	H	"	
29		CH <sub>3</sub>	"	"	
30		"	CH <sub>3</sub>	"	
31		H	H	"	
32		CH <sub>3</sub>	"	"	
33		H	"	"	
34		"	"	"	

【0044】

40 【表1005】

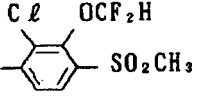
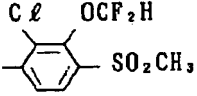
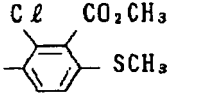
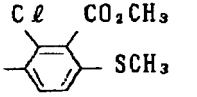
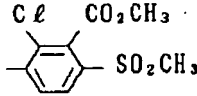
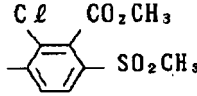
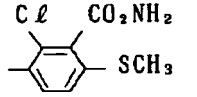
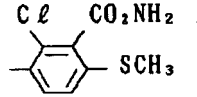
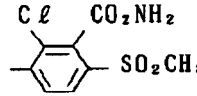
第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
3 5		H	H	H	[135 - 8°C]
3 6		CH <sub>3</sub>	"	"	
3 7		"	CH <sub>3</sub>	"	
3 8		H	H	"	
3 9		CH <sub>3</sub>	"	"	
4 0		H	"	"	
4 1		CH <sub>3</sub>	"	"	
4 2		H	"	"	
4 3		CH <sub>3</sub>	"	"	

[0045]

40 [表1006]

第 1 表 (続き)

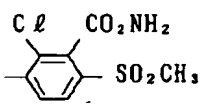
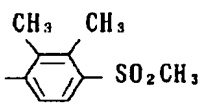
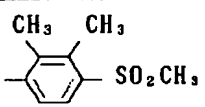
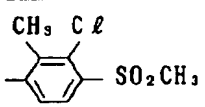
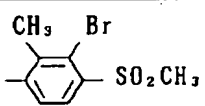
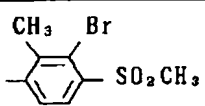
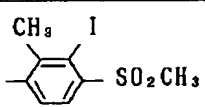
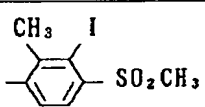
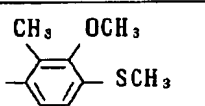
化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
4 4		H	H	H	
4 5		CH <sub>3</sub>	"	"	
4 6		H	"	"	
4 7		CH <sub>3</sub>	"	"	
4 8		H	"	"	[134 - 6°C]
4 9		CH <sub>3</sub>	"	"	
5 0		H	"	"	
5 1		CH <sub>3</sub>	"	"	
5 2		H	"	"	

【0046】

40 【表1007】



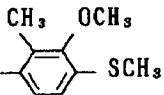
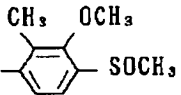
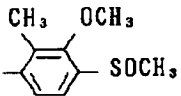
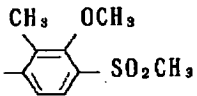
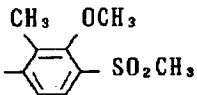
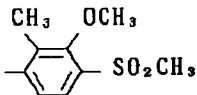
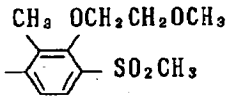
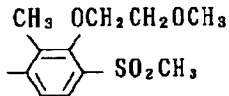
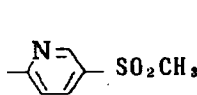
第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
5 3		CH <sub>3</sub>	H	H	
5 4		H	"	"	
5 5		CH <sub>3</sub>	"	"	
5 6		H	"	"	
5 7		"	"	"	
5 8		CH <sub>3</sub>	"	"	
5 9		H	"	"	
6 0		CH <sub>3</sub>	"	"	
6 1		H	"	"	

【0047】

40 【表1008】

第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
6 2		CH <sub>3</sub>	H	H	
6 3		H	"	"	
6 4		CH <sub>3</sub>	"	"	
6 5		H	"	"	[178-180°C]
6 6		CH <sub>3</sub>	"	"	
6 7		"	CH <sub>3</sub>	"	
6 8		H	H	"	
6 9		CH <sub>3</sub>	"	"	
7 0		H	"	"	

[0048]

40 [表1009]

第 1 表 (続き)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	物性値 [ ] mp
7 1		CH <sub>3</sub>	H	H	
7 2		H	"	"	
7 3		CH <sub>3</sub>	"	"	
7 4		H	"	"	
7 5		H	"	"	

【0049】本発明化合物は畑作条件で、土壌処理、茎葉処理のいずれの方法でも高い除草活性を示す。特に茎葉散布処理で、メヒシバ、アキノエノコログサ、カヤツリグサ、イチビ、イヌビユ等の各種の畑雑草に高い効力を示し、トウモロコシ、ムギ、大豆等の作物に選択性を示す化合物も含まれている。また、本発明化合物は、作物、観賞用植物、果樹等の有用植物に対し、生育抑制作用を示す化合物も含まれている。また本発明化合物は、水田雑草のノビエ、タマガヤツリ、オモダカ、ホタルイ等の雑草に対し、優れた殺草効力を有し、イネに選択性を示す化合物も含まれている。更に本発明化合物は果樹園、芝生、線路端、空き地等の雑草の防除にも適用することができる。

## 【0050】

## 【課題を解決するための手段】-除草剤

本発明除草剤は、前記一般式〔I〕で示される化合物もしくはその塩の1又は2以上を有効成分として含有し、通常の農薬と同様の形態を有する。即ち、有効成分化合物は一般に適当な量を担体と混合して水和剤、乳剤、粒剤、水溶剤、フロアブル剤等の形に製剤化して使用される。固体担体としてはタルク、ホワイトカーボン（シリカ）、ベントナイト、クレイ、ケイソウ土等が挙げられ、液体担体としては、水、アルコール、ベンゼン、キシレン、ケロシン、鉱油、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド等が用いられる。これらの製剤に於て、均一かつ安定な形態を取るために必要な

らば、界面活性剤を添加することもできる。

【0051】本発明除草剤における有効成分濃度は前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤に於いては、5～70%、好ましくは10～30%；乳剤に於いては、3～70%、好ましくは5～20%；粒剤に於いては0.01～30%、好ましくは、0.05～10%の濃度が用いられる。このようにして得られた水和剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或は乳濁液として、粒剤はそのまま雑草の発芽前又は発芽後に散布処理もしくは混和処理される。実際に本発明除草剤を適用するに当たっては10アール当り有効成分0.1g以上の適当量が施用される。

【0052】又、本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調整剤等と混合して使用することも出来る。特に、除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させることが可能である。又、省力化をもたらすのみならず、混合薬剤の相乗作用により一層高い効果も期待できる。その場合、複数の公知除草剤との組合せも可能である。本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、ベンチオカーブ、モリネート、ジメビレート等のカーバメイト系除草剤、チオカーバメイト系除草剤、ブタクロール、プレチラクロール、メフェナセツ等の酸アミド系除草剤、クロメトキシニル、ピフェノックス等のジフェニルエーテル系除草剤、アトラジン、シアナジン等のトリアジン系除草剤、クロルスルフロン、スルホメチuron-メチル等の

33

スルホニルウレア系除草剤、MCP、MCPB等のフェノキシアルカンカルボン酸系除草剤、ジクロホップメチル等のフェノキシフェノキシプロピオン酸系除草剤、フルアジホップブチル等のピリジルオキシフェノキシプロピオン酸系除草剤、ベンゾイルプロップエチル、フランプロップエチル等のベンゾイルアミノプロピオン酸系除草剤、イマザキン等のイミダゾリノン系除草剤、その他として、ピペロホス、ダイムロン、ペンタゾン、ダイフェンゾコート、ナプロアニリド、HW-52 (4-エトキシメトキシベンズ-2, 3-ジクロルアニライド)、トリアソフェナミド、キンクロラック、更に、セトキシジム、アロキシジム-ソディウム等のシクロヘキサジオン系の除草剤等が挙げられる。又、これらの組み合わせ合わせた物に植物油及び油濃縮物を添加することも出来る。

## 【0053】

## 【実施例】-除草剤

次に、本発明除草剤に関する製造例を若干示すが、有効成分化合物、添加物及び添加割合は、本実施例にのみ限定されることなく、広い範囲で変更可能である。

## 【0054】実施例4 水和物

本発明化合物 20部  
ホワイトカーボン 20部  
ケイソウ土 52部  
アルキル硫酸ソーダ 8部  
以上を均一に混合、微細に粉碎して、有効成分20%の水和剤を得た。

## 【0055】実施例5 乳剤

本発明化合物 20部  
キシレン 55部  
ジメチルホルムアミド 15部  
ポリオキシエチレンフェニルエーテル 10部  
以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得た。

## \* 【0056】実施例6 粒剤

本発明化合物 5部  
タルク 40部  
クレー 38部  
ベントナイト 10部  
アルキル硫酸ソーダ 7部  
以上を均一に混合して微細に粉碎後、直径0.5~1.0mmの粒状に造粒して有効成分5%の粒剤を得た。

## 【0057】

10 【発明の効果】次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

## 試験例1 茎葉散布処理

200cm<sup>2</sup>のポットに土壌を充填し、表層にメヒシバ、アキノエノコログサイチビ、イヌビユ、カヤツリグサの各種子を播き、軽く覆土後温室内で生育させた。各雑草が5~10cmの草丈に生育した時点で各供試化合物の乳剤を水で希釈して調整した1000ppmの薬液を100リットル/10aの割合(10a当り100g相当)で小型噴霧器にて雑草の茎葉部に散布した。3週間後に雑草の除草効果を下記の調査基準に従って調査し、その結果を以下の第2表に示した。

## 【0058】調査基準

殺草率	殺草指数
0%	0
20~29%	2
40~49%	4
60~69%	6
80~89%	8
100%	10

30 又、1、3、5、7、9の数値は、各々0と2、2と4、4と6、6と8、8と10の中間の値を示す。

## 【0059】

## 【数1】

$$\text{殺草率}(\%) = \frac{(\text{無処理区の地上部生草重} - \text{処理区の地上部生草重})}{\text{無処理区の地上部生草重}} \times 100$$

【0060】

## 【表2】

第 2 表

化合物 番号	薬量 g/10a	殺草指数				
		メヒシバ	アキノエノコログサ	イチビ	イヌビユ	カヤツリグサ
35	100	10	10	10	10	10
48	100	10	10	10	10	10
65	100	10	10	10	10	10

## フロントページの続き

(72)発明者 富田 和之  
神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹  
達株式会社小田原研究所内

(72)発明者 高橋 明裕  
神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹  
達株式会社小田原研究所内  
(72)発明者 川名 貴  
神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹  
達株式会社小田原研究所内

